

Utilisations nouvelles de polyoléfines non modifiées et de polyoléfines greffées

La présente invention concerne des utilisations nouvelles de polypropylènes non modifiés et de polypropylènes greffés, et plus généralement de polyoléfines non modifiées et de polyoléfines greffées.

5 Depuis qu'ils existent, les polypropylènes non modifiés, et plus généralement les polyoléfines non modifiées, sont appréciés pour leurs propriétés avantageuses conjuguées à leur faible coût. Ainsi, à ce jour, ils sont utilisés, de préférence à tout autre plastique; notamment pour des applications tubes, films, feuilles, corps creux et diverses pièces de véhicules automoteurs comme des
10 réservoirs à carburant.

Toutefois, il est arrivé souvent que le niveau des propriétés mécaniques atteint par les polypropylènes non modifiés, et plus généralement par les polyoléfines non modifiées, n'atteignait pas le niveau requis pour les applications envisagées. Les propriétés mécaniques en cause concernent
15 notamment le comportement mécanique à basse vitesse (module élastique en traction, élongation à la rupture, ...), le comportement mécanique à haute vitesse (résilience et/ou force maximale au test du poids tombant instrumenté, ...), la plage de température d'utilisation (température de ramollissement au test Vicat, ...) et l'évolution du comportement mécanique du matériau au cours du
20 temps (test de fluage, ...). Des propriétés telles que l'adhérence sur support (qui dépend de manière critique de la nature chimique du support) ou la dispersibilité dans un liquide de dispersion ne sont pas des propriétés mécaniques au sens de la présente invention.

On a déjà rapporté qu'une amélioration sensible du niveau de certaines
25 propriétés mécaniques des polypropylènes non modifiés (et, plus généralement, des polyoléfines non modifiées) pouvait parfois être obtenue en greffant sur les polypropylènes (et, plus généralement, sur les polyoléfines) des groupes acides et/ou anhydrides.

Le cas échéant, et en raison du coût plus important des polypropylènes greffés (et, plus généralement, des polyoléfines greffées) par rapport à leurs homologues non modifiés, l'homme du métier qui se satisfaisait d'un niveau de propriétés mécaniques intermédiaire, a déjà fabriqué des mélanges de
30 polypropylène non modifié et de polypropylène greffé, afin d'atteindre le niveau

souhaité. Ainsi, la demande de brevet GB 1 335 791 au nom de EASTMAN KODAK décrit-elle des mélanges de polypropylène non modifié et de polypropylène greffé avec de l'anhydride maléique, qui présentent un niveau de résistance à la traction intermédiaire entre celui du polypropylène non modifié et celui du polypropylène greffé (cf. tableaux 3 et 6) ou, au mieux, équivalent à celui du polypropylène non modifié (comme illustré au tableau 1).

Dans d'autres cas, les exigences en propriétés mécaniques n'ont pas pu être rencontrées, soit que les polypropylènes greffés (et, plus généralement, les polyoléfines greffées) se comportaient moins bien, pour les propriétés mécaniques en cause, que leurs homologues non modifiés, soit qu'ils se comportaient certes mieux, mais sans toutefois atteindre le niveau particulièrement élevé qui était requis, à savoir un niveau amélioré à la fois par rapport à celui des polypropylènes non modifiés (et, plus généralement, à celui des polyoléfines non modifiées) et par rapport à celui des polypropylènes greffés (et, plus généralement, à celui des polyoléfines greffées). Le problème auquel était donc confronté l'homme du métier était de trouver par quel moyen atteindre un niveau de propriété mécanique aussi élevé.

De manière tout à fait surprenante et vainquant le préjugé selon lequel un mélange d'un polypropylène non modifié et d'un polypropylène greffé (ou, plus généralement, d'une polyoléfine non modifiée et d'une polyoléfine greffée) ne permettait irrémédiablement que d'atteindre un niveau de propriété intermédiaire ou, tout au mieux, équivalent à celui de chacun des composants pris individuellement, la demanderesse a trouvé que, par un choix judicieux du polypropylène non modifié et du polypropylène greffé, adapté à la ou aux propriétés mécaniques à améliorer, un effet synergétique pouvait être obtenu, la combinaison polyoléfinique pouvant atteindre un niveau de propriété mécanique amélioré à la fois par rapport à celui du polypropylène non modifié (ou, plus généralement de la polyoléfine non modifiée) et par rapport à celui du polypropylène greffé (ou, plus généralement, par rapport à celui de la polyoléfine greffée).

Un premier aspect de la présente invention concerne dès lors l'utilisation d'au moins une polyoléfine non modifiée [polyoléfine (P1)] en tant qu'additif d'une composition polyoléfinique (C2) comprenant au moins une polyoléfine modifiée par greffage avec des groupes acides et/ou anhydrides, éventuellement neutralisés en tout ou en partie par au moins un agent neutralisant [polyoléfine (P2)], pour améliorer le niveau d'au moins une propriété mécanique de la composition polyoléfinique (C2), jusqu'à un niveau amélioré tant par rapport à

celui de la propriété mécanique de la composition polyoléfinique (C2) que par rapport à celui de la propriété mécanique d'une composition polyoléfinique (C1) obtenue en remplaçant poids pour poids dans la composition polyoléfinique (C2) la totalité de la polyoléfine modifiée (P2) par la polyoléfine non modifiée (P1).

5 Le rapport pondéral q_{w2} de la polyoléfine (P2) et de la composition polyoléfinique (C2) [(P2) : (C2)], avant l'addition de la polyoléfine (P1), est avantageusement supérieur à 0,50, de préférence supérieur à 0,90, de manière particulièrement préférée supérieur à 0,99 et de manière tout particulièrement préférée supérieur à 0,995 ; elle peut alors soit être composée de la polyoléfine
10 (P2), soit être composée de la polyoléfine (P2) et de moins de 0,5% d'ingrédients habituels des compositions polyoléfiniques comme des agents stabilisants thermiques et des agents antioxydants.

Un second aspect de la présente invention concerne l'utilisation d'au moins une polyoléfine modifiée par greffage avec des groupes acides et/ou anhydrides,
15 éventuellement neutralisés en tout ou en partie par au moins un agent neutralisant [polyoléfine (P2)] en tant qu'additif d'une composition polyoléfinique (C1) comprenant au moins une polyoléfine non modifiée [polyoléfine (P1)], pour améliorer le niveau d'au moins une propriété mécanique de la composition polyoléfinique (C1), jusqu'à un niveau amélioré tant par rapport à celui de la
20 propriété mécanique de la composition polyoléfinique (C1) que par rapport à celui de la propriété mécanique d'une composition polyoléfinique (C2) obtenue en remplaçant poids pour poids dans la composition polyoléfinique (C1) la totalité de la polyoléfine non modifiée (P1) par la polyoléfine modifiée (P2).

Le rapport pondéral q_{w1} de la polyoléfine (P1) et de la composition
25 polyoléfinique (C1) [(P1) : (C1)], avant l'addition de la polyoléfine (P2), est avantageusement supérieur à 0,50, de préférence supérieur à 0,90, de manière particulièrement préférée supérieur à 0,99 et de manière tout particulièrement préférée supérieur à 0,995 ; elle peut alors soit être composée de la polyoléfine (P1), soit être composée de la polyoléfine (P1) et de moins de 0,5% d'ingrédients
30 habituels des compositions polyoléfiniques comme des agents stabilisants thermiques et des agents antioxydants.

A moins qu'il n'en soit spécifié autrement, les définitions et préférences relatives aux polyoléfines détaillées ci-après concernent aussi bien la polyoléfine non modifiée [polyoléfine (P1)] que la polyoléfine modifiée [polyoléfine (P2)]
35 considérées selon les différents aspects de l'invention.

Par polyoléfine, on entend désigner un polymère dont plus de 50 % en poids des unités récurrentes sont dérivées d'au moins un alcène.

- 4 -

A titre d'exemples d'alcènes, on peut citer les oléfines linéaires contenant de 2 à 12 atomes de carbone telles que l'éthylène, le propylène, le 1-butène, le 1-pentène, le 1-hexène, le 1-heptène, le 1-octène, le 1-nonène, le 1-décène, le 1-undécène et le 1-dodécène.

5 Les polyoléfines considérées dans les différents aspects de l'invention peuvent être sélectionnées notamment parmi les homopolymères des oléfines précitées et parmi les copolymères de ces oléfines, en particulier des copolymères du propylène avec un ou plusieurs comonomères, ainsi que parmi
10 notamment parmi les oléfines linéaires décrites ci-dessus, parmi les monomères styréniques comme le styrène et l'alpha-méthylstyrène et parmi les alcadiènes ; les polyoléfines considérées dans les différents aspects de l'invention sont toutefois de préférence exemptes d'unités récurrentes dérivées d'un alcadiène. La teneur pondérale en unités formées à partir des comonomères dans les
15 polyoléfines est avantageusement inférieure à 30% et de préférence à 10% en poids. Il est entendu que par « polyoléfine », on entend tout aussi bien désigner les polymères tels que décrits ci-avant pris isolément que leurs mélanges.

Les groupes acides et/ou anhydrides qui sont greffés sur la polyoléfine (P2) sont avantageusement dérivés d'au moins un monomère de greffage choisis
20 parmi les acides insaturés mono- ou dicarboxyliques et leurs dérivés et les anhydrides insaturés d'acide mono- ou dicarboxyliques et leurs dérivés. Ces monomères de greffage comprennent de préférence de 3 à 20 atomes de carbone. On peut citer comme exemples typiques l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique, l'acide crotonique, l'acide
25 citraconique, l'anhydride maléique, l'anhydride itaconique, l'anhydride crotonique et l'anhydride citraconique. L'anhydride maléique est tout particulièrement préféré.

La quantité de groupes acides et/ou anhydrides greffés est avantageusement supérieure à 0,01% en poids rapporté au poids de la polyoléfine
30 (P2), de préférence à 0,02% en poids ou, mieux encore, à 0,03% en poids. En outre, cette quantité est avantageusement inférieure ou égale à 2,0% en poids, préférentiellement à 1,5% et mieux encore, à 1,0% en poids.

Le greffage des groupes acides et/ou anhydrides est avantageusement initié par un agent générateur de radicaux. A titre d'agent générateur de radicaux, on
35 peut citer notamment le peroxyde de t-butylcumyle, le 1,3-di(2-t-butylperoxyisopropyl)benzène, le 2,5-diméthyl-2,5-di(t-butylperoxy)hexane, le di(t-butyl)peroxyde et le 2,5-diméthyl-2,5-di(t-butylperoxy)-3-hexyne. Le 2,5-

diméthyl-2,5-di-t-butylperoxyhexane (DHBP) a permis de synthétiser des polyoléfines greffées qui ont donné de bons résultats concernant les différents aspects de la présente invention.

La polyoléfine (P2) contient avantageusement peu de monomère de greffage libre (non greffé), typiquement une quantité inférieure ou égale à 500 ppm, de préférence inférieure à 400 ppm et de manière particulièrement préférée à 200 ppm. A cet effet, la polyoléfine (P2) a avantageusement été épurée en monomère de greffage libre, de préférence par entraînement à l'acétone, par stripping à l'air chaud, par stripping à la vapeur d'eau, par stripping avec un gaz inerte ou encore par dégazage.

Lorsque les groupes acides et/ou anhydrides de la polyoléfine (P2) sont neutralisés en tout ou en partie, un agent neutralisant est habituellement utilisé à cet effet.

L'agent neutralisant peut être un sel inorganique, un sel organique ou encore un mélange d'un sel organique et d'un sel inorganique.

Le sel inorganique, qu'il soit utilisé seul ou en mélange, est de préférence un hydroxyde, un carbonate, un bicarbonate, un phosphate ou un monohydrogénophosphate d'un métal alcalin. Le carbonate de sodium est particulièrement préféré.

Le sel organique, qu'il soit utilisé seul ou en mélange, est de préférence un carboxylate ou un mono- ou polyhydroxycarboxylate d'un métal, lequel peut être notamment un métal alcalin, un métal alcalino-terreux, un métal de la famille IIIa du tableau périodique des éléments ou un métal de transition. De manière particulièrement préférée, le sel organique est un carboxylate d'un métal de transition ou un mono- ou polyhydroxycarboxylate d'un métal alcalin. De manière tout particulièrement préférée, le sel organique est choisi parmi le lactate de sodium et l'acétate de zinc.

L'agent neutralisant est de préférence un sel organique ou un mélange d'un sel organique et d'un sel inorganique. De manière particulièrement préférée, l'agent neutralisant est un mélange d'un sel organique et d'un sel inorganique. D'excellents résultats ont été obtenus en utilisant comme agent neutralisant soit un mélange de lactate de sodium et de carbonate de sodium, soit un mélange d'acétate de zinc et de carbonate de sodium.

L'agent neutralisant est utilisé en une quantité de préférence supérieure à 0,5 équivalent molaire par rapport au nombre des groupes acides et/ou anhydrides de la polyoléfine (P2). Par ailleurs, l'agent neutralisant est utilisé en

- 6 -

une quantité de préférence inférieure à 3 éq.mol. par rapport au nombre des groupes acides et/ou anhydrides de la polyoléfine (P2).

La polyoléfine (P1) peut être notamment un polyéthylène.

5 A moins qu'il n'en soit spécifié autrement, les définitions et préférences relatives aux polyéthylènes détaillées ci-après concernent aussi bien la polyoléfine non modifiée [polyoléfine (P1)] que la polyoléfine modifiée [polyoléfine (P2)] considérées dans les différents aspects de l'invention chaque fois que (P1) et/ou (P2) est un polyéthylène.

10 Par polyéthylène, on entend désigner un polymère dont plus de 50 % en poids des unités récurrentes sont dérivées de l'éthylène.

Les polyéthylènes considérés dans les différents aspects de l'invention peuvent être sélectionnés notamment parmi les homopolymères de l'éthylène et parmi les copolymères de l'éthylène avec un ou plusieurs comonomères, ainsi que parmi les mélanges de tels polymères. Les comonomères peuvent être
15 choisis notamment parmi les oléfines linéaires décrites ci-dessus, en particulier le propylène, parmi les monomères styréniques comme le styrène et l'alpha-méthylstyrène et parmi les alcadiènes ; les polyéthylènes sont de préférence exempts d'unités récurrentes dérivées d'un alcadiène. La teneur pondérale en unités formées à partir des comonomères dans les polyéthylènes est
20 avantageusement inférieure à 30% et de préférence à 10% en poids. Il est entendu que par « polyéthylène », on entend tout aussi bien désigner les polyéthylènes tels que décrits ci-avant pris isolément que leurs mélanges.

La polyoléfine (P1) est de préférence une polyalphaoléfine.

25 A moins qu'il n'en soit spécifié autrement, les définitions et préférences relatives aux polyalphaoléfines détaillées ci-après concernent aussi bien la polyoléfine non modifiée [polyoléfine (P1)] que la polyoléfine modifiée [polyoléfine (P2)] considérées dans les différents aspects de l'invention chaque fois que (P1) et/ou (P2) est une polyalphaoléfine.

30 Par polyalphaoléfine, on entend désigner un polymère dont plus de 50 % en poids des unités récurrentes sont dérivées d'une α -oléfine.

Par α -oléfine, on entend désigner un alcène comprenant au moins 3 atomes de carbone. L' α -oléfine comprend de préférence au plus 12 atomes de carbone. En outre, elle est de préférence linéaire.

35 Les polyalphaoléphines considérées dans les différents aspects de l'invention peuvent être sélectionnés parmi les homopolymères d'une α -oléfine et parmi les copolymères d'une α -oléfine avec un ou plusieurs comonomères, ainsi que parmi les mélanges de tels polymères. Les comonomères peuvent être

- 7 -

choisis notamment parmi les oléfines linéaires décrites ci-dessus, en particulier l'éthylène, parmi les monomères styréniques comme le styrène et l'alpha-méthylstyrène et parmi les alcadiènes ; les polyalphaoléfines sont de préférence exemptes d'unités récurrentes dérivées d'un alcadiène. La teneur pondérale en
5 unités formées à partir des comonomères dans les polyalphaoléfines est avantageusement inférieure à 30% et de préférence à 10% en poids. Il est entendu que par « polyalphaoléfine », on entend aussi bien désigner les polyalphaoléfines telles que décrites ci-avant pris isolément que leurs mélanges.

De manière particulièrement préférée, la polyoléfine (P1) est un
10 polypropylène.

A moins qu'il n'en soit spécifié autrement, les définitions et préférences relatives aux polypropylènes détaillées ci-après concernent aussi bien la polyoléfine non modifiée [polyoléfine (P1)] que la polyoléfine modifiée [polyoléfine (P2)] considérées dans les différents aspects de l'invention chaque
15 fois que (P1) et/ou (P2) est un polypropylène.

Par polypropylène, on entend désigner un polymère dont plus de 50 % en poids des unités récurrentes sont dérivées du propylène.

Les polypropylènes considérés dans les différents aspects de l'invention peuvent être sélectionnés parmi les homopolymères du propylène et parmi les
20 copolymères du propylène avec un ou plusieurs comonomères, ainsi que parmi les mélanges de tels polymères. Les comonomères peuvent être choisis notamment parmi les oléfines linéaires décrites ci-dessus, en particulier l'éthylène, parmi les monomères styréniques comme le styrène et l'alpha-méthylstyrène et parmi les alcadiènes ; les polypropylènes sont de préférence
25 exempts d'unités récurrentes dérivées d'un alcadiène. La teneur pondérale en unités formées à partir des comonomères dans les polyéthylènes est avantageusement inférieure à 30% et de préférence à 10% en poids. Il est entendu que par « polypropylène », on entend aussi bien désigner les polypropylènes tels que décrits ci-avant pris isolément que leurs mélanges.

30 La polyoléfine (P2) peut être notamment un polyéthylène.

La polyoléfine (P2) est de préférence une polyalphaoléfine.

La polyoléfine (P2) est de manière particulièrement préférée un polypropylène.

Selon un premier aspect particulier de l'invention [aspect (A1)], la
35 propriété mécanique concerne au moins le comportement mécanique à basse vitesse.

- 8 -

Selon un premier sous-aspect préféré de (A1), la propriété mécanique comprend le module élastique en traction. Améliorer le niveau du module élastique en traction signifie l'augmenter.

5 Selon un second sous-aspect préféré de (A1), la propriété mécanique comprend l'élongation à la rupture. Améliorer le niveau de l'élongation à la rupture signifie l'augmenter.

Selon un second aspect particulier de l'invention [aspect (A2)], la propriété mécanique concerne au moins la plage de température d'utilisation.

10 Selon l'aspect (A2), la propriété mécanique comprend de préférence la température de ramollissement au test Vicat 10 N. Améliorer le niveau de la température de ramollissement au test Vicat 10 N signifie l'augmenter.

Selon un troisième aspect particulier de l'invention [aspect (A3)], la propriété mécanique concerne au moins le comportement mécanique à haute vitesse.

15 Selon l'aspect (A3), la propriété mécanique comprend de préférence la résilience et/ou la force maximale au test du poids tombant instrumenté ; de manière particulièrement préférée, elle comprend les deux. Améliorer le niveau de la résilience signifie l'augmenter ; améliorer le niveau de la force maximale signifie également l'augmenter.

20 Selon un quatrième aspect particulier de l'invention [aspect (A4)], la propriété mécanique concerne au moins l'évolution du comportement mécanique du matériau au cours du temps.

25 Selon l'aspect particulier de l'invention (A4), la propriété mécanique comprend de préférence le module élastique en traction après 100 h sous une contrainte de 10 MPa. Améliorer le niveau du module élastique en traction après 100 h sous une contrainte de 10 MPa signifie l'augmenter.

Un premier mode particulièrement intéressant de réalisation de l'invention [mode (I)] fait intervenir un homopolymère du propylène à titre de polyoléfine (P1).

30 Par homopolymère du propylène, on entend désigner un polymère dont toutes les unités récurrentes sont dérivées du propylène.

Selon le mode (I), la polyoléfine (P2) est de préférence un homopolymère du propylène.

35 Les groupes acides et/ou anhydrides de la polyoléfine (P2) homopolymère du propylène peuvent être non neutralisés [mode (I.1)].

Selon le mode (I.1), il est préféré que la propriété mécanique concerne au moins le comportement mécanique à basse vitesse. De manière particulièrement préférée, la propriété mécanique comprend l'élongation à la rupture.

5 Selon le mode (I.1), il est également préféré que la propriété mécanique concerne au moins la plage de température d'utilisation. De manière particulièrement préférée, la propriété mécanique comprend la température de ramollissement au test Vicat 10 N.

10 Selon le mode (I.1), il est enfin préféré que la propriété mécanique concerne au moins l'évolution du comportement mécanique au cours du temps. De manière particulièrement préférée, la propriété mécanique comprend le module élastique en traction après 100 h sous une contrainte de 10 MPa.

Alternativement, les groupes acides et/ou anhydrides de la polyoléfine (P2) homopolymère du propylène peuvent être neutralisés en tout ou en partie [mode (I.2)].

15 Selon le mode (I.2), il est préféré que la propriété mécanique concerne au moins le comportement mécanique à basse vitesse. De manière particulièrement préférée, la propriété mécanique comprend l'élongation à la rupture.

20 Selon le mode (I.2), il est également préféré que la propriété mécanique concerne au moins la plage de température d'utilisation. De manière particulièrement préférée, la propriété mécanique comprend la température de ramollissement au test Vicat 10 N.

25 Selon le mode (I.2), il est enfin préféré que la propriété mécanique concerne au moins le comportement mécanique à haute vitesse. De manière particulièrement préférée, la propriété mécanique comprend la résilience et/ou la force maximale au test du poids tombant instrumenté. De manière tout particulièrement préférée, elle comprend les deux.

Un second mode particulièrement intéressant de réalisation de l'invention [mode (II)] fait intervenir un copolymère statistique du propylène à titre de polyoléfine (P1).

30 Par copolymère statistique du propylène, on entend désigner un copolymère dont plus de 90% en poids des unités récurrentes sont dérivées du propylène. Les unités récurrentes non dérivées du propylène sont avantageusement des unités récurrentes dérivées de l'éthylène.

35 Selon le mode (II), la polyoléfine (P2) est de préférence un copolymère statistique du propylène.

Les groupes acides et/ou anhydrides de la polyoléfine (P2) copolymère statistique du propylène peuvent être non neutralisés (mode II.1).

Selon le mode (II.1), il est préféré que la propriété mécanique concerne au moins le comportement mécanique à basse vitesse. De manière particulièrement préférée, la propriété mécanique comprend le module élastique en traction.

Alternativement, les groupes acides et/ou anhydrides de la polyoléfine (P2)
5 copolymère statistique du propylène peuvent être neutralisés en tout ou en partie [mode (II.2)].

Selon le mode (II.2), il est préféré que la propriété mécanique concerne au moins le comportement mécanique à haute vitesse. De manière particulièrement préférée, la propriété mécanique comprend la résilience et/ou la force maximale
10 au test du poids tombant instrumenté. De manière tout particulièrement préférée, la propriété mécanique comprend les deux.

Le rapport pondéral r_w de la polyoléfine (P1) et de la polyoléfine (P2) [(P1):(P2)] peut être aisément ajusté par l'homme du métier en vue de l'utilisation considérée, et ce pour l'ensemble des aspects de l'invention.

15 Le rapport pondéral r_w de la polyoléfine (P1) et de la polyoléfine (P2) [(P1):(P2)] est de préférence supérieur à 1, de manière particulièrement préférée supérieur à 4, de manière tout particulièrement préférée supérieur à 8. Dans ce dernier cas, on a vérifié que, selon l'utilisation considérée, il était tantôt préférable que r_w soit inférieur à 16, tantôt qu'il soit supérieur ou égal à 16.

20 En outre, le rapport pondéral r_w de la polyoléfine (P1) et de la polyoléfine (P2) [(P1):(P2)] est de préférence inférieur à 100, de manière particulièrement préférée inférieur à 50, de manière tout particulièrement préférée inférieur à 35 et de la manière la plus préférée inférieur à 25.

Un troisième aspect de la présente invention concerne un procédé de
25 préparation d'une composition polyoléfinique améliorée, par rapport à une composition polyoléfinique pré-existante (C2) comprenant au moins une polyoléfine modifiée par greffage avec des groupes acides et/ou anhydrides éventuellement neutralisés en tout ou en partie par au moins un agent neutralisant [polyoléfine (P2)], ledit procédé étant mis en œuvre dans le but d'améliorer le
30 niveau d'au moins une propriété mécanique de la composition polyoléfinique pré-existante (C2), jusqu'à un niveau amélioré tant par rapport à celui de la propriété mécanique de la composition polyoléfinique pré-existante (C2) que par rapport à celui de la propriété mécanique d'une composition polyoléfinique (C1) obtenue en remplaçant poids pour poids dans la composition polyoléfinique pré-
35 existante (C2) la totalité de la polyoléfine modifiée (P2) par au moins une polyoléfine non modifiée [polyoléfine (P1)], et ledit procédé comprenant l'ajout de la polyoléfine non modifiée (P1) à la composition polyoléfinique pré-existante

- 11 -

(C2) lors de la préparation même de ladite composition ou après avoir préparé celle-ci.

Un quatrième aspect de la présente invention concerne un procédé de préparation d'une composition polyoléfinique améliorée, par rapport à une composition polyoléfinique pré-existante (C1) comprenant au moins une polyoléfine non modifiée [polyoléfine (P1)], ledit procédé étant mis en œuvre dans le but d'améliorer le niveau d'au moins une propriété mécanique de la composition polyoléfinique pré-existante (C1), jusqu'à un niveau amélioré tant par rapport à celui de la propriété mécanique de la composition polyoléfinique pré-existante (C1) que par rapport à celui de la propriété mécanique d'une composition polyoléfinique (C2) obtenue en remplaçant poids pour poids dans la composition polyoléfinique pré-existante (C1) la totalité de la polyoléfine non modifiée (P1) par au moins une polyoléfine modifiée par greffage avec des groupes acides et/ou anhydrides éventuellement neutralisés en tout ou en partie par au moins un agent neutralisant [polyoléfine (P2)], et ledit procédé comprenant l'ajout de la polyoléfine modifiée (P2) à la composition polyoléfinique pré-existante (C1) lors de la préparation même de ladite composition ou après avoir préparé celle-ci.

Toutes les définitions et préférences détaillées pour les deux premiers aspects de la présente invention valent également de la même façon pour les troisième et quatrième aspects de celle-ci.

Ainsi, notamment, la polyoléfine (P1) est de préférence une polyalphaoléfine, de manière particulièrement préférée un polypropylène, en particulier un homopolymère du propylène ou un copolymère statistique du propylène. De même, la polyoléfine (P2) est de préférence une polyalphaoléfine, de manière particulièrement préférée un polypropylène, en particulier un homopolymère du propylène ou un copolymère statistique du propylène.

Un dernier aspect de la présente invention concerne un article semi-fini ou fini comprenant au moins une composition polyoléfinique améliorée préparée par les procédés détaillés ci-avant.

Un premier choix préféré pour l'article selon l'invention est celui effectué parmi les tubes, les films, les feuilles, les fibres, les mousses et les corps creux soufflés faits en la composition ou en la polyoléfine modifiée.

A titre d'exemples de corps creux soufflés, on peut citer les bouteilles.

Les tubes sont avantageusement destinés à l'industrie pétrolière, à l'industrie du bâtiment ou à l'industrie automobile.

Les films peuvent être notamment des films alimentaires scellables en milieu gras ou des films imprimables avec des encres aqueuses.

Un second choix préféré pour l'article selon l'invention est celui d'une pièce d'un véhicule automoteur sélectionnée parmi les réservoirs à carburant, les tubulures à carburant, les pare-chocs et les tableaux de bord.

L'article conforme à l'invention présente de nombreux avantages. Il présente en particulier un niveau élevé de propriétés mécaniques. Lorsque l'article selon l'invention est un film, celui-ci présente habituellement notamment une résistance élevée à la déchirure.

Les exemples qui suivent sont destinés à illustrer l'invention sans pour autant en limiter la portée.

Exemple 1 : préparation de mélanges composés d'un homopolymère du propylène greffé anhydride maléique et d'un homopolymère du propylène non modifié

1) Description des résines ELTEX[®] P HL001P et PRIEX[®] 20015:

La résine ELTEX[®] P HL001P est un homopolymère du propylène non modifié, commercialisé par BP North America. L'échantillon utilisé présentait un MFI_{2.16kg, 230°C} de 2,5g/10min, une température de fusion de 161°C et une densité de 900 kg/m³.

La résine PRIEX[®] 20015 est un homopolymère du propylène modifié chimiquement par SOLVAY. La résine homopolymère du propylène sur laquelle SOLVAY effectue la modification chimique est la résine ELTEX[®] P HL001P. La modification chimique qui est effectuée par SOLVAY sur l'homopolymère du propylène susmentionné consiste en un greffage avec de l'anhydride maléique à raison de 0,05% en poids, suivi d'une épuration en l'anhydride maléique libre. L'échantillon de résine PRIEX[®] 20015 qui a été utilisé présentait un MFI_{2.16kg, 230°C} de 15g/10min.

2) Préparation de mélanges des résines PRIEX[®] 20015 et ELTEX[®] P HL001P :

On a utilisé :

- la résine PRIEX[®] 20015 décrite précédemment ;
- la résine ELTEX[®] P HL001P décrite précédemment ;
- une extrudeuse PRISM qui est une extrudeuse double vis co-rotative de diamètre 15 mm et de longueur 24 cm (L/D=16). Le fourreau est constitué de deux zones indépendantes (Z1 et Z2) ainsi que d'une convergence et d'une filière à un trou. La vitesse des vis était de 200 rpm, le débit de 2 kg/h et le profil de température suivant : Z1

- 13 -

(alimentation des résines) : 230 °C ; Z2 : 230 °C ; convergence et filière : 230 °C.

Deux mélanges de résine ELTEX® P HL001P et de résine PRIEX® 20015 ont été effectués, à savoir les mélanges « 5% PRIEX® 20015 » et « 10%

- 5 PRIEX® 20015 » lesquels étaient respectivement composés de 5% et 10% de résine PRIEX® 20015, complétée à 100% avec de la résine ELTEX® P HL001P.

3) Propriétés mécaniques des mélanges obtenus par rapport aux résines de départ :

3-1) Elongation à la rupture (test de traction à 23°C)

- 10 L'élongation à la rupture a été déterminée selon un test de traction effectué selon les normes ISO 527-1 et 2 ; la vitesse du module était de 1 mm/min ; la vitesse d'essai était de 50 mm/min ; l'écartement entre les outillages était de 115 mm ; la course standard était de 50 mm ; le type d'éprouvette était le type ISO 1A (115 mm) ; le capteur de force était de type « Traction 10kN » ; le capteur de
15 course était un capteur NOHZWICK Multisens et Traverse ; la température était de 23°C.

On a obtenu les résultats présentés dans le tableau I suivant :

Tableau I

	ELTEX® P HL001P	PRIEX® 20015	5% PRIEX® 20015	10% PRIEX® 20015
Elongation à la rupture (en %)	11,5	10,7	11,8	11,9

- 20 De façon surprenante, les résultats ont montré un effet de synergie relative à l'élongation à la rupture entre les résines ELTEX® P HL001P et PRIEX® 20015 dans les mélanges 5% et 10% PRIEX® 20015 : les mélanges 5% et 10% PRIEX® 20015 présentaient en effet une élongation à la rupture supérieure à chacun de leur composant pris individuellement.

3-2) Température de ramollissement au test VICAT 10 N

- 25 Le test Vicat a été effectué selon la norme ISO 306 (1987) avec une force de 10 N. On a effectué une montée en température de 50 ± 5 °C/h ; on a utilisé des éprouvettes injectées, ébavurées et découpées ; les éprouvettes utilisées avaient une épaisseur de $4 \pm 0,1$ mm. La pénétration était de 1 mm.

On a obtenu les résultats présentés dans le tableau II suivant :

Tableau II

	ELTEX [®] P HL001P	PRIEX [®] 20015	5% PRIEX [®] 20015	10% PRIEX [®] 20015
Température de ramollissement VICAT 10 N (en °C)	157	156	159	158

Là encore, et de façon surprenante, les résultats ont montré une synergie relative à la température de ramollissement au test VICAT 10 N entre les résines ELTEX[®] P HL001P et PRIEX[®] 20015 dans les mélanges 5% et 10% PRIEX[®] 20015.

3-3) Evolution du module élastique en traction au cours du temps sous une contrainte de 10 ou de 12,5 MPa (test de fluage)

On a effectué ce test sur une éprouvette ISO 1B (115mm) selon la norme ISO 899-1 sous une contrainte de 10 ou 12,5 MPa à une température de 23°C.

Les résultats obtenus sous une contrainte de 10 MPa sont présentés dans le tableau III suivant :

Tableau III

Module élastique en traction	ELTEX [®] P HL001P	PRIEX [®] 20015	5% PRIEX [®] 20015	10% PRIEX [®] 20015
Après 10h (en MPa)	787	648	891	821
Après 100h (en MPa)	548	455	629	583

Les résultats obtenus sous une contrainte de 12,5 MPa sont présentés dans le tableau IV suivant :

Tableau IV

Module élastique en traction	ELTEX [®] P HL001P	PRIEX [®] 20015	5% PRIEX [®] 20015	10% PRIEX [®] 20015
Après 10h (en MPa)	676	525	726	682
Après 100h (en MPa)	473	377	521	487

Les résultats obtenus ont montré une synergie relative à l'évolution du comportement mécanique au cours du temps entre les résines ELTEX[®] P HL001P et PRIEX[®] 20015 dans les mélanges 5% et 10% PRIEX[®] 20015. Les mélanges 5% et 10% PRIEX[®] 20015 présentaient en effet un module élastique

- 15 -

en traction après 100h et sous une contrainte de 10 ou 12,5 MPa supérieur à chacun de leur composant pris individuellement.

Exemple 2 : préparation de mélanges composés d'un homopolymère du propylène ionomère et d'un homopolymère du propylène non modifié

5 1) Synthèse de la résine (ION 1)

On a utilisé :

- la résine PRIEX[®] 20015 décrite dans l'exemple 1 ;
- des solutions de NaLac (lactate de sodium : mélange de D- et L-isomère de chez ARCOS : 256,4 ml de solution à 60% en poids par litre de solution aqueuse) et de Na₂CO₃ à 200 g/l, en des quantités respectives de 5 et 2 éq.mol. (équivalents molaires par rapport au nombre de fonctions acides carboxyliques de la résine) pour le NaLac ;
- une extrudeuse CLEXTRAL modèle BC 21 qui est une extrudeuse double vis co-rotative de diamètre 25 mm et de longueur 1000 mm (L/D=40). Le fourreau est constitué de 10 zones (Z1 à Z10) indépendantes ainsi que d'une convergence et d'une filière ;
- une vitesse des vis de 200 rpm, un débit de 10 kg/h et le profil de température suivant : Z1 (alimentation de la résine) : 70°C ; Z2 : 170 °C ; Z3 (fusion) et Z4 (injection NaLac) : 200 °C ; Z5 à Z8 (réaction, dégazage à pression atmosphérique, réaction, dégazage sous vide à une consigne de 2 mbar) : 240 °C ; Z9 : 230 °C ; Z10 : 220 °C ; convergence et filière : 220 °C.
- des injecteurs haute pression pour l'injection respectivement du NaLac en Z4 et du Na₂CO₃ en Z7.

25 La résine (ION 1) ainsi obtenue possédait un MFI (2,16 kg, 230 °C) de 1g/10 min, une teneur en Na de 0,88 g/kg et une température de fusion de 167°C.

2) Préparation de mélanges des résines (ION 1) et ELTEX[®] HL001P

On a utilisé :

- la résine (ION 1) décrite précédemment ;
- 30 - la résine ELTEX[®] P HL001P décrite dans l'exemple 1.

Le protocole utilisé pour l'obtention de mélanges de ces deux résines était le même que celui décrit à l'exemple 1. Les mélanges 5% (ION 1) et 10% (ION 1) obtenus étaient respectivement composés de 5% et de 10% de résine (ION 1), complétée à 100% avec de la résine ELTEX[®] P HL001P.

35 **3) Propriétés mécaniques des mélanges obtenus par rapport aux résines de départ**

3-1) Elongation à la rupture (test de traction à 23°C)

- 16 -

L'élongation à la rupture a été déterminée selon le même protocole que celui décrit dans l'exemple 1.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau V suivant :

Tableau V

	ELTEX® P HL001P	(ION 1)	5% (ION 1)	10% (ION 1)
Elongation à la rupture (en %)	11,5	7	11,7	11,8

- 5 De façon surprenante, les résultats ont montré une synergie relative au comportement mécanique à basse vitesse entre les résines ELTEX® HL001P et (ION 1) dans les mélanges 5% et 10% (ION 1). Les mélanges 5% et 10% (ION 1) présentaient en effet une élongation à la rupture supérieure à chacun de leur composant pris individuellement.

10 3-2) Température de ramollissement aux tests VICAT 10 N et 50 N

Le protocole utilisé pour ce test était le même que celui décrit dans l'exemple 1, avec également une mesure avec une force de 50 N.

On a obtenu les résultats présentés dans le tableau VI suivant :

Tableau VI

	ELTEX® P HL001P	(ION 1)	5% (ION 1)	10% (ION 1)
Température de ramollissement VICAT 10 N (en °C)	157	156,5	159	158,5
Température de ramollissement VICAT 50 N (en °C)	101	105	107	105,5

- 15 Là encore, et de façon surprenante, les résultats ont montré une synergie relative à la température de ramollissement au test VICAT 10 N et 50 N entre les résines ELTEX® P HL001P et (ION 1) dans les mélanges 5% et 10% (ION 1).

3-3) Résistance à l'impact [test du poids tombant instrumenté (PTI)]

- 20 On a effectué le test du PTI selon la norme ISO 7765-2. La température était de 23°C ; l'énergie et la vitesse du percuteur valaient respectivement 247,5J et 4,43 m/s ; la masse du percuteur était de 25,24 kg ; la hauteur de chute était de 1 m ; les diamètres du percuteur et du support étaient respectivement de 20 et de 40 mm.

On a obtenu les résultats présentés dans le tableau VII suivant :

- 17 -

Tableau VII

	ELTEX [®] P HL001P	(ION 1)	5% (ION 1)	10% (ION 1)
Force maximale (en N)	445	436	688	531
Résilience (en J/mm)	0,47	0,25	0,87	0,6

De façon surprenante, les résultats ont montré une synergie relative au comportement mécanique à haute vitesse entre les résines ELTEX[®] HL001P et (ION 1) dans les mélanges 5% et 10% (ION 1). Les mélanges 5% et 10% (ION 1) présentaient ainsi une force maximale et une résilience supérieures à chacun de leur composant pris individuellement.

Exemple 3 : préparation de mélanges composés d'un copolymère statistique du propylène greffé anhydride maléique et d'un copolymère statistique du propylène non modifié

1) Description des résines ELTEX[®] P KS001 P et PRIEX[®] 25015

La résine ELTEX[®] P KS001 P est un copolymère statistique du propylène non modifié, commercialisé par BP North America Corporation. L'échantillon utilisé présentait un MFI_{2.16kg, 230°C} de 4,3g/10min, une température de fusion de 134°C et une densité de 900 kg/m³.

La résine PRIEX[®] 25015 est un copolymère statistique du propylène modifié chimiquement par SOLVAY. La résine copolymère statistique du propylène sur laquelle SOLVAY effectue la modification chimique est la résine ELTEX[®] P KS001 P. La modification chimique qui est effectuée par SOLVAY consiste en un greffage avec de l'anhydride maléique à raison de 0,05% en poids, suivi d'une épuration en l'anhydride maléique libre. L'échantillon de résine PRIEX[®] 25015 qui a été utilisé présentait un MFI_{2.16kg, 230°C} de 15g/10min.

2) Préparation de mélanges des résines PRIEX[®] 25015 et ELTEX[®] P KS001P

On a utilisé :

- la résine PRIEX[®] 25015 décrite précédemment ;
- la résine ELTEX[®] P KS001 P décrite précédemment.

Le protocole utilisé pour l'obtention des mélanges composés de ces deux résines était le même que celui décrit à l'exemple 1. Les mélanges « 5% PRIEX[®] 25015 » et « 10% PRIEX[®] 25015 » ainsi obtenus étaient respectivement composés de 5% et de 10% de résine PRIEX[®] 25015, complétée à 100% avec de la résine ELTEX[®] P KS001 P.

3) Propriétés mécaniques des mélanges obtenus par rapport aux résines de départ : module et contrainte au seuil d'écoulement (test de traction à 23°C)

Le protocole utilisé pour ce test était le même que celui décrit dans l'exemple 1, sauf que l'on a ici mesuré le module et la contrainte au seuil d'écoulement.

On a obtenu les résultats présentés dans le tableau VIII suivant :

Tableau VIII

	ELTEX [®] P KS001P	PRIEX [®] 25015	5% PRIEX [®] 25015	10% PRIEX [®] 25015
Module 0,05-0,25% (en MPa)	753	637	815	774
Contrainte au seuil d'écoulement (en MPa)	22,5	21,6	25,5	23,4

De façon surprenante, les résultats ont montré une synergie relative au comportement mécanique à basse vitesse entre les résines ELTEX[®] KS001P et PRIEX[®] 25015 dans les mélanges 5% et 10% PRIEX[®] 20015. Les mélanges 5% et 10% PRIEX[®] 20015 présentaient en effet un module élastique en traction et une contrainte au seuil d'écoulement supérieurs à chacun de leur composant pris individuellement.

Exemple 4 : préparation d'un mélange composé d'un copolymère statistique du propylène ionomère et d'un copolymère statistique du propylène non modifié

1) Synthèse de la résine copolymère statistique du propylène (ION 2)

On a utilisé :

- un échantillon de résine PRIEX[®] 25050 ; la résine PRIEX[®] 25050 est un copolymère statistique du propylène modifié chimiquement par SOLVAY ; le copolymère statistique du propylène sur lequel SOLVAY effectue la modification chimique est la résine ELTEX[®] P KS001 P décrite précédemment ; la modification chimique qui est effectuée par SOLVAY consiste en un greffage avec de l'anhydride maléique à raison de 0,1% en poids, suivi d'une épuration en l'anhydride maléique libre. L'échantillon de résine PRIEX[®] 25050 qui a été utilisé présentait un MFI_{2.16kg, 230°C} de 50g/10min.
- des solutions de NaLac (lactate de sodium : mélange de D- et L-isomère de chez ARCOS : 256,4 ml de solution à 60% en poids par litre de solution aqueuse) et de Na₂CO₃ à 200 g/l, en des quantités

- 19 -

respectives de 5 et 2 éq.mol. (équivalents molaires par rapport au nombre de fonctions acides carboxyliques de la résine) pour le NaLac.

Le protocole utilisé pour la synthèse de la résine (ION 2) était le même que celui décrit à l'exemple 2.

5 La résine (ION 2) obtenue possédait un MFI (2,16 kg, 230 °C) de 1,4g/10 min, une teneur en Na de 1,5 g/kg et une température de fusion de 137°C.

2) Préparation d'un mélange composé de la résine (ION 2) et de la résine ELTEX® P KS 001P

On a utilisé :

- 10 - la résine (ION 2) décrite précédemment.
- la résine ELTEX® P KS001P décrite précédemment.

Le protocole utilisé pour l'obtention du mélange de ces deux résines était le même que celui décrit à l'exemple 1. Le mélange « 10% (ION 2) » obtenu contenait 10% de résine (ION 2), complétée à 100% avec de la résine ELTEX® P
15 KS 001P.

3) Propriétés mécaniques du mélange obtenu par rapport aux résines de départ : résistance à l'impact [test du poids tombant instrumenté (PTI)]

Le protocole utilisé pour ce test était le même que celui décrit à l'exemple 2.

20 On a obtenu les résultats présentés dans le tableau IX suivant :

Tableau IX

	ELTEX® P KS001P	(ION 2)	10% (ION 2)
Force maximale (en N)	2919	3085	3003
Déplacement à la force maximale (en mm)	13,1	12,0	13,2
Energie à la force maximale (en J)	17,8	17,1	18,5
Résilience (en J/mm)	17,0	10,7	17,9

Les résultats ont montré une synergie relative au comportement mécanique à haute vitesse entre les résines ELTEX® KS001P et (ION 2) dans le mélange 10% (ION 2). Le mélange 10% (ION 2) présentait en effet un déplacement et
25 une énergie à la force maximale, ainsi qu'une résilience supérieurs à chacun de leur composant pris individuellement.

REVENDICATIONS

1 – Utilisation d'au moins une polyoléfine non modifiée [polyoléfine (P1)] en tant qu'additif d'une composition polyoléfinique (C2) comprenant au moins une polyoléfine modifiée par greffage avec des groupes acides et/ou anhydrides, éventuellement neutralisés en tout ou en partie par au moins un agent neutralisant [polyoléfine (P2)], pour améliorer le niveau d'au moins une propriété mécanique de la composition polyoléfinique (C2), jusqu'à un niveau amélioré tant par rapport à celui de la propriété mécanique de la composition polyoléfinique (C2) que par rapport à celui de la propriété mécanique d'une composition polyoléfinique (C1) obtenue en remplaçant poids pour poids dans la composition polyoléfinique (C2) la totalité de la polyoléfine modifiée (P2) par la polyoléfine non modifiée (P1).

2 – Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le rapport pondéral q_{w2} de la polyoléfine (P2) et de la composition polyoléfinique (C2) [(P2) : (C2)] est, avant l'addition de la polyoléfine (P1), supérieur à 0,99.

3 – Utilisation d'au moins une polyoléfine modifiée par greffage avec des groupes acides et/ou anhydrides, éventuellement neutralisés en tout ou en partie par au moins un agent neutralisant [polyoléfine (P2)] en tant qu'additif d'une composition polyoléfinique (C1) comprenant au moins une polyoléfine non modifiée [polyoléfine (P1)], pour améliorer le niveau d'au moins une propriété mécanique de la composition polyoléfinique (C1), jusqu'à un niveau amélioré tant par rapport à celui de la propriété mécanique de la composition polyoléfinique (C1) que par rapport à celui de la propriété mécanique d'une composition polyoléfinique (C2) obtenue en remplaçant poids pour poids dans la composition polyoléfinique (C1) la totalité de la polyoléfine non modifiée (P1) par la polyoléfine modifiée (P2).

4 – Utilisation selon la revendication 3, caractérisée en ce que le rapport pondéral q_{w1} de la polyoléfine (P1) et de la composition polyoléfinique (C1) [(P1) : (C1)] est, avant l'addition de la polyoléfine (P2), supérieur à 0,995.

5 – Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que la polyoléfine (P1) est un polypropylène.

- 21 -

6 – Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que la polyoléfine (P2) est un polypropylène.

5 7 – Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que la propriété mécanique concerne au moins le comportement mécanique à basse vitesse.

8 – Utilisation selon la revendication 7, caractérisée en ce que la propriété mécanique comprend le module élastique en traction.

9 – Utilisation selon la revendication 7 ou 8, caractérisée en ce que la propriété mécanique comprend l'élongation à la rupture.

10 10 – Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisée en ce que la propriété mécanique concerne au moins la plage de température d'utilisation.

15 11 – Utilisation selon la revendication 10, caractérisée en ce que la propriété mécanique comprend la température de ramollissement au test Vicat 10 N.

12 – Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que la propriété mécanique concerne au moins le comportement mécanique à haute vitesse.

20 13 – Utilisation selon la revendication 12, caractérisée en ce que la propriété mécanique comprend la résilience et/ou la force maximale au test du poids tombant instrumenté.

14 – Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que la propriété mécanique concerne au moins l'évolution du comportement mécanique du matériau au cours du temps.

25 15 – Utilisation selon la revendication 14, caractérisée en ce que la propriété mécanique comprend le module élastique en traction après 100 h sous une contrainte de 10 MPa.

16 – Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que :

- 22 -

- 5
- la polyoléfine (P1) est un homopolymère du propylène,
 - la polyoléfine (P2) est un homopolymère du propylène dont les groupes acides et/ou anhydrides ne sont pas neutralisés, et
 - la propriété mécanique concerne soit au moins le comportement mécanique à basse vitesse, soit au moins la plage de température d'utilisation, soit au moins l'évolution du comportement mécanique au cours du temps.

17 – Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que :

- 10
- la polyoléfine (P1) est un homopolymère du propylène,
 - la polyoléfine (P2) est un homopolymère du propylène dont les groupes acides et/ou anhydrides sont neutralisés en tout ou en partie, et
 - la propriété mécanique concerne soit au moins le comportement mécanique à basse vitesse, soit au moins la plage de température
- 15
- d'utilisation, soit au moins le comportement mécanique à haute vitesse.

18 – Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que :

- 20
- la polyoléfine (P1) est un copolymère statistique du propylène,
 - la polyoléfine (P2) est un copolymère statistique du propylène dont les groupes acides et/ou anhydrides ne sont pas neutralisés, et
 - la propriété mécanique concerne au moins le comportement mécanique à basse vitesse.

19 – Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que :

- 25
- la polyoléfine (P1) est un copolymère statistique du propylène,
 - la polyoléfine (P2) est un copolymère statistique du propylène dont les groupes acides et/ou anhydrides sont neutralisés en tout ou en partie, et
 - la propriété mécanique concerne au moins le comportement mécanique à haute vitesse.

- 30
- 20 – Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisée en ce que le rapport pondéral r_w de la polyoléfine (P1) et de la polyoléfine (P2) [(P1):(P2)] est supérieur à 8.

- 23 -

21 – Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisée en ce que le rapport pondéral r_w de la polyoléfine (P1) et de la polyoléfine (P2) [(P1):(P2)] est inférieur à 35.

22 – Procédé de préparation d'une composition polyoléfinique améliorée,
5 par rapport à une composition polyoléfinique pré-existante (C2) comprenant au moins une polyoléfine modifiée par greffage avec des groupes acides et/ou anhydrides éventuellement neutralisés en tout ou en partie par au moins un agent neutralisant [polyoléfine (P2)], ledit procédé étant mis en œuvre dans le but d'améliorer le niveau d'au moins une propriété mécanique de la composition
10 polyoléfinique pré-existante (C2), jusqu'à un niveau amélioré tant par rapport à celui de la propriété mécanique de la composition polyoléfinique pré-existante (C2) que par rapport à celui de la propriété mécanique d'une composition polyoléfinique (C1) obtenue en remplaçant poids pour poids dans la composition polyoléfinique pré-existante (C2) la totalité de la polyoléfine modifiée (P2) par
15 au moins une polyoléfine non modifiée [polyoléfine (P1)], et ledit procédé comprenant l'ajout de la polyoléfine non modifiée (P1) à la composition polyoléfinique pré-existante (C2) lors de la préparation même de ladite composition ou après avoir préparé celle-ci.

23 – Procédé de préparation d'une composition polyoléfinique améliorée,
20 par rapport à une composition polyoléfinique pré-existante (C1) comprenant au moins une polyoléfine non modifiée [polyoléfine (P1)], ledit procédé étant mis en œuvre dans le but d'améliorer le niveau d'au moins une propriété mécanique de la composition polyoléfinique pré-existante (C1), jusqu'à un niveau amélioré tant par rapport à celui de la propriété mécanique de la composition
25 polyoléfinique pré-existante (C1) que par rapport à celui de la propriété mécanique d'une composition polyoléfinique (C2) obtenue en remplaçant poids pour poids dans la composition polyoléfinique pré-existante (C1) la totalité de la polyoléfine non modifiée (P1) par au moins une polyoléfine modifiée par greffage avec des groupes acides et/ou anhydrides éventuellement neutralisés en
30 tout ou en partie par au moins un agent neutralisant [polyoléfine (P2)], et ledit procédé comprenant l'ajout de la polyoléfine modifiée (P2) à la composition polyoléfinique pré-existante (C1) lors de la préparation même de ladite composition ou après avoir préparé celle-ci.

- 24 -

24 – Procédé selon la revendication 22 ou 23, caractérisé en ce que la polyoléfine (P1) est un polypropylène.

25 – Procédé selon l'une quelconque des revendications 22 à 24, caractérisé en ce que la polyoléfine (P2) est un polypropylène.

5 26 – Article semi-fini ou fini comprenant une composition polyoléfinique améliorée préparée par le procédé selon l'une quelconque des revendications 22 à 25.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/EP2004/052363

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L23/10 C08L51/06 C08L23/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 886 227 A (VANBREDERODE ET AL.) 27 May 1975 (1975-05-27) the whole document	22-25
X	US 2002/107329 A1 (DING ET AL.) 8 August 2002 (2002-08-08) the whole document	22-25
A	GB 1 335 791 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND. LTD) 31 October 1973 (1973-10-31) cited in the application the whole document	22-25



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E' earlier document but published on or after the international filing date
- *L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

*T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

*X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

*Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

*&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 February 2005

Date of mailing of the international search report

24/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Droghetti, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/052363

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3886227	A	27-05-1975	BE 808127 A1	04-06-1974
			DE 2359719 A1	06-06-1974
			FR 2208924 A1	28-06-1974
			JP 1225701 C	31-08-1984
			JP 58059246 A	08-04-1983
			JP 59000529 B	07-01-1984
			JP 50001140 A	08-01-1975
			JP 59003489 B	24-01-1984
			US 3966845 A	29-06-1976
<hr/>				
US 2002107329	A1	08-08-2002	US 6403721 B1	11-06-2002
			AU 2002253983 A1	04-09-2003
			CA 2475350 A1	21-08-2003
			EP 1474476 A1	10-11-2004
			WO 03068858 A1	21-08-2003
			US 2003204019 A1	30-10-2003
			US 2003207984 A1	06-11-2003
			AU 7173801 A	15-04-2002
			WO 0228957 A1	11-04-2002
<hr/>				
GB 1335791	A	31-10-1973	JP 54039433 B	28-11-1979
			DE 2215817 A1	26-10-1972
			FR 2132395 A5	17-11-1972
			IT 953597 B	10-08-1973
<hr/>				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☒ Claims Nos.: **1-21 , 22-25 parf of, 26**
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

See supplemental Sheet PCT/ISA/210

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.

☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Box II.2

Claims 1-21, 22-25 in part, 26

No search has been carried out with respect to claims 1 to 21 and 22 to 25 in part and 26 for the following reasons:

1. The current claims 1 to 21 and 22 to 25 in part and 26 concern the use of a polymer composition defined by reference to a desirable feature or property, namely the improvement of at least one mechanical property of said composition.

The expression "improve the mechanical properties" is vague and does not indicate how the property should be improved. In certain cases, the value of the mechanical property may increase or decrease whilst still representing an improvement for the current application. Consequently, the term "improve" in claims 1 to 21, 22 to 25 in part and 26 is vague and ambiguous and refers to a property "modification".

2. The current claims 1 to 21 and 22 to 25 in part and 26 concern the use of a polymer composition defined by means of the following parameters: mechanical behaviour at high and low speed, modulus of elasticity, break elongation, operating temperature range, softening temperature, resiliency during falling weight tests and mechanical behaviour over a period of time. The use of these parameters is considered in the present context to result in a lack of clarity (PCT Article 6).

For example, since the claims do not mention any standard method concerning mechanical behaviour over a period of time or mechanical behaviour at high and low speed, it is not clear for which specific property protection is sought. It is therefore impossible to compare the parameters which the applicant chose to use with those indicated in the prior art. The resultant lack of clarity is such that it is not possible to carry out a full meaningful search.

3. Furthermore, claims 1 to 21 and 22 to 25 in part and 26 are not supported by the description, as required under PCT Article 6, since the scope of the claims goes beyond that justified by the description and the drawings. The reasons are as follows: The examples (pages 12 to 19) describe merely polymer compositions comprising propylene-based polymers and the applicant also asserts in the description that the improvement in the mechanical properties is obtained as a result of careful selection of unmodified polypropylene and grafted polypropylene (see page 2, lines 18 to 30).

This inconsistency between the claims and the description leads to doubts as to the subject matter for which protection is sought, and therefore the claims are unclear (PCT Article 6).

In the present case the claims lack support and the application lacks disclosure to such an extent that it does not appear possible to carry out a meaningful search covering the entire range of protection sought.

4. Regardless of the above, the claims also lack clarity. The claims attempt to define the subject matter in terms of the result which is to be achieved, but in so doing merely state the problem to be solved, without specifying the technical features necessary for achieving that result.

In addition, the definitions of the unmodified polyolefins are not clear, since the expression "unmodified" does not exclude grafting on the same polyolefin. Consequently, the two components (unmodified polyolefin and grafted polyolefin) could be the same polymer according to definitions in the current claims.

The same could be applied to claims relating to the preparation method (claims 22 to 25), which indicate the main problem to be solved by the invention without specifying the technical features necessary for achieving that result. Consequently, the only part of claims 22 to 25 that is clear with respect to the examples in the description and which has thus been searched is that relating to the addition of the polyolefins for preparing the compositions according to the examples, i.e. the part claiming a "method for preparing a polyolefin composition, said method involving the addition of the polyolefin P2 or P1 to the pre-existing composition (C1 or C2)".

5. In its initial stages, the search yielded a very large number of documents prejudicial to novelty. This number is so large that it becomes impossible to identify anything in the claims as a whole for which protection might justifiably be sought (PCT Article 6).

6. Once again this lack of clarity is such that in the present case it does not appear possible to carry out a meaningful search covering the full range of the claims.

The search was therefore directed to the parts of the claims and of the description, the subject matter of which appears to be clear, supported and adequately disclosed, namely the parts relating to claims 22 to 25 in part referring to the examples (pages 12 to 19) and the properties (page 8, where improvement clearly means an increase).

The applicant is advised that claims or parts of claims relating to inventions in respect of which no international search report has been established cannot normally be the subject of an international preliminary examination (PCT Rule 66.1(e)). In its capacity as International Preliminary Examining Authority the EPO generally will not carry out a preliminary examination for subjects that have not been searched. This also applies to cases where the claims were amended after receipt of the international search report (PCT Article 19) or where the applicant submits new claims in the course of the procedure under PCT Chapter II. After entry into the regional phase before the EPO, however, an additional search can be carried out in the course of the examination (cf. EPO Guidelines, C-VI, 8.5) if the defects that led to the declaration under PCT Article 17(2) have been remedied.

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No

PCT/EP2004/052363

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08L23/10 C08L51/06 C08L23/12

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 3 886 227 A (VANBREDEDERODE ET AL.) 27 mai 1975 (1975-05-27) le document en entier	22-25
X	US 2002/107329 A1 (DING ET AL.) 8 août 2002 (2002-08-08) le document en entier	22-25
A	GB 1 335 791 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND. LTD) 31 octobre 1973 (1973-10-31) cité dans la demande le document en entier	22-25



Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents



Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

A document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

16 février 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/02/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Droghetti, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Donnée Internationale No

PCT/EP2004/052363

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3886227	A	27-05-1975	BE 808127 A1	04-06-1974
			DE 2359719 A1	06-06-1974
			FR 2208924 A1	28-06-1974
			JP 1225701 C	31-08-1984
			JP 58059246 A	08-04-1983
			JP 59000529 B	07-01-1984
			JP 50001140 A	08-01-1975
			JP 59003489 B	24-01-1984
			US 3966845 A	29-06-1976
US 2002107329	A1	08-08-2002	US 6403721 B1	11-06-2002
			AU 2002253983 A1	04-09-2003
			CA 2475350 A1	21-08-2003
			EP 1474476 A1	10-11-2004
			WO 03068858 A1	21-08-2003
			US 2003204019 A1	30-10-2003
			US 2003207984 A1	06-11-2003
			AU 7173801 A	15-04-2002
			WO 0228957 A1	11-04-2002
GB 1335791	A	31-10-1973	JP 54039433 B	28-11-1979
			DE 2215817 A1	26-10-1972
			FR 2132395 A5	17-11-1972
			IT 953597 B	10-08-1973

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

demande internationale n°
PCT/EP2004/052363

Cadre II Observations – lorsqu'il a été estimé que certaines revendications ne pouvaient pas faire l'objet d'une recherche (suite du point 2 de la première feuille)

Conformément à l'article 17.2)a), certaines revendications n'ont pas fait l'objet d'une recherche pour les motifs suivants:

1. ☐ Les revendications n^{os} se rapportant à un objet à l'égard duquel l'administration n'est pas tenue de procéder à la recherche, à savoir:
2. ☒ Les revendications n^{os} 1-21,22-25 en partie,26 se rapportant à des parties de la demande internationale qui ne remplissent pas suffisamment les conditions prescrites pour qu'une recherche significative puisse être effectuée, en particulier:
voir FEUILLE ANNEXÉE PCT/ISA/210
3. ☐ Les revendications n^{os} sont des revendications dépendantes et ne sont pas rédigées conformément aux dispositions de la deuxième et de la troisième phrases de la règle 6.4.a).

Cadre III Observations – lorsqu'il y a absence d'unité de l'invention (suite du point 3 de la première feuille)

L'administration chargée de la recherche internationale a trouvé plusieurs inventions dans la demande internationale, à savoir:

1. ☐ Comme toutes les taxes additionnelles ont été payées dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale porte sur toutes les revendications pouvant faire l'objet d'une recherche.
2. ☐ Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, l'administration n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.
3. ☐ Comme une partie seulement des taxes additionnelles demandées a été payée dans les délais par le déposant, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur les revendications pour lesquelles les taxes ont été payées, à savoir les revendications n^{os}
4. ☐ Aucune taxe additionnelle demandée n'a été payée dans les délais par le déposant. En conséquence, le présent rapport de recherche internationale ne porte que sur l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications; elle est couverte par les revendications n^{os}

Remarque quant à la réserve

- ☐ Les taxes additionnelles étaient accompagnées d'une réserve de la part du déposant.
- ☐ Le paiement des taxes additionnelles n'était assorti d'aucune réserve.

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

Suite du cadre II.2

Revendications nos.: 1-21,22-25 en partie,26

Aucune recherche a été effectuée pour les revendications 1-21,22-25 en partie,26, pour les raisons suivantes.

1. Les revendications 1-21,22-25 en partie,26 présentes ont trait à l'utilisation d'une composition polymérique définie en faisant référence à une caractéristique ou propriété souhaitable, à savoir l'amélioration d'au moins une propriété mécanique de la composition ci-dessus.

L'expression "améliorer les propriétés mécaniques" est vague et elle ne définit pas comment la propriété doit être améliorée. En certains cas la valeur de la même propriété mécanique peut augmenter ou diminuer en représentant pour cette application spécifique une amélioration. Donc le terme "améliorer" utilisé dans les revendications 1-21,22-25 en partie,26 est vague et équivoque et se réfère à une "modification" des propriétés.

2. Les revendications 1-21,22-25 en partie,26 présentes ont trait à l'utilisation des compositions polymériques défini au moyen des paramètres suivants: le comportement mécanique à basse/haute vitesse, le module élastique, l'élongation à la rupture, la plage de température d'utilisation, la température de ramollissement, la résilience au test du poids tombant et le comportement mécanique au cours du temps. L'utilisation de ces paramètres est considérée, dans le présent contexte, comme menant à un manque de clarté au sens de l'Article 6 PCT.

Par exemple, aucune méthodes standard mentionné dans les revendications et concernant le comportement mécanique au cours du temps et le comportement mécanique à basse/haute vitesse il n'est pas clair pour quelle propriété spécifique une protection est recherchée. Donc il est impossible de comparer les paramètres que le déposant a choisi d'utiliser avec ce qui est révélé dans l'état de la technique. Le manque de clarté qui en découle est tel qu'une recherche significative complète est impossible.

3. En outre les revendications 1-21,22-25 en partie,26 ne se fondent pas sur la description, comme l'exige l'article 6 PCT, vu que leur portée est plus vaste que celle qui est justifiée par la description et les dessins. Les raisons en sont les suivantes.

Les exemples (pages 12-19) décrivent seulement des compositions polymériques comprenant des polymères à base de propylène et aussi dans la description le demandeur affirme que l'amélioration des propriétés mécaniques est obtenue par un choix judicieux du polypropylène non modifié et du polypropylène greffé (v. page 2, l. 18-30)

Ce défaut de concordance entre les revendications et la description laisse planer un doute sur l'objet pour lequel une protection est demandée. Les revendications ne sont donc pas claires (article 6 PCT).

Dans le cas présent, les revendications manquent de fondement et la

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDIQUES SUR PCT/ISA/ 210

demande manque d'exposé à un point tel qu'une recherche significative sur tout le spectre couvert par les revendications est impossible.

4. Indépendamment des raisons évoquées ci-dessus, les revendications manquent aussi de clarté. En effet, les revendications tentent de définir cet objet par le résultat à atteindre, ce qui revient simplement à énoncer le problème fondamental que doit résoudre l'invention, sans fournir les caractéristiques techniques nécessaires pour parvenir à ce résultat.

Aussi les définitions de polyoléfines non modifiée ne sont pas claires, parce que l'expression "non modifiée" n'exclut pas le gréffage sur la même polyoléfine. Donc les deux composants (polyoléfine non modifiée et polyoléfine gréffée) pourraient être le même polymère d'après définitions dans les revendications présentes.

La même considération peut être appliquée aux revendications se référant au procédé de préparation (rev. 22-25), où on n'énonce que le problème fondamental que doit résoudre l'invention, sans fournir les caractéristiques techniques nécessaires pour parvenir à ce résultat. Donc dans les rev. 22-25 la seule partie, qui est claire par rapport aux exemples en la description et qui donc a été recherchée, est celle qui fait référence à l'ajout des polyoléfines pour préparer les compositions selon les exemples, c'est à dire la partie revendiquant un "procédé de préparation d'une composition polyoléfinique, ledit procédé comprenant l'ajout de la polyoléfine P2 ou P1 à la composition pré-existante (C1 ou C2)".

5. La phase initiale de la recherche a mis en évidence un très grand nombre de documents pertinents quant à la question de nouveauté. Tant de documents ont été trouvés qu'il est impossible de déterminer quelles parties des revendications peuvent être considérées comme définissant la matière pour laquelle une protection pourrait être légitimement revendiquée (Article 6 PCT).

6. Donc ce manque de clarté est, dans le cas présent, de nouveau tel qu'une recherche significative sur tout le spectre couvert par les revendications est impossible.

En conséquence, la recherche n'a été effectuée que pour les parties des revendications et de la description dont l'objet apparaît être clair, fondé et suffisamment exposé, à savoir les parties concernant les revendication 22-25 en partie se référant aux exemples (pages 12-19) et aux propriétés (page 8, où l'amélioration signifie clairement l'augmentation).

L'attention du déposant est attirée sur le fait que les revendications ayant trait aux inventions pour lesquelles aucun rapport de recherche n'a été établi ne peuvent faire obligatoirement l'objet d'un rapport préliminaire d'examen (Règle 66.1(e) PCT). Le déposant est averti que la ligne de conduite adoptée par l'OEB agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international est, normalement, de ne pas procéder à un examen préliminaire sur un sujet n'ayant pas fait l'objet d'une recherche. Cette attitude restera inchangée, indépendamment

SUITE DES RENSEIGNEMENTS INDICUES SUR PCT/ISA/ 210

du fait que les revendications aient ou n'aient pas été modifiées, soit après la réception du rapport de recherche, soit pendant une quelconque procédure sous le Chapitre II. Si la demande devait être poursuivie dans la phase régionale devant l'OEB, il est rappelé au déposant qu'une recherche pourrait être effectuée durant la procédure d'examen devant l'OEB (voir Directive OEB C-VI, 8.5) à condition que les problèmes ayant conduit à la déclaration conformément à l'Article 17(2) PCT aient été résolus.